

Luminescent material and discharge lamp and cathode ray tube containing the same

Publication number: JP49077893

Publication date: 1974-07-26

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C09K11/62; C09K11/08; C09K11/64; C09K11/80; H01J29/20; H01J61/44; C09K11/62; C09K11/08; C09K11/64; C09K11/77; H01J29/20; H01J61/38; (IPC1-7): C09K11/68

- european: C09K11/08; C09K11/08D

Application number: JP19730122941 19731102

Priority number(s): NL19720014862 19721103

Also published as:

US4837481 (A1)
US4441049 (A1)
US4382207 (A1)
US4216408 (A1)
NL7214862 (A)

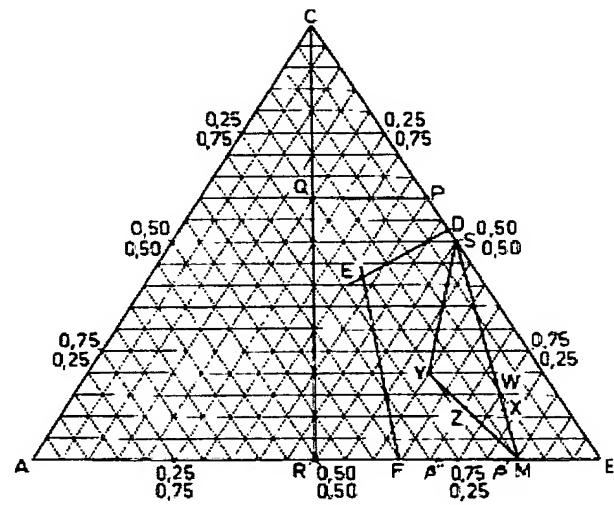
[more >>](#)

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP49077893

Abstract of corresponding document: **US4216408**

A luminescent screen provided with a luminescent material having the hexagonal crystal structure, which material is an aluminate, a gallate or an aluminate gallate. The crystal structure of the luminescent material corresponds to that of at least one of the compounds beta - aluminium, beta "-alumina and the hexagonal ferrites. The luminescent material is activated by at least one of the elements manganese, europium, lead, thallium, cerium, indium, terbium, dysprosium and bismuth and is a ternary compound whose composition can be represented in the ternary phase diagram ABC in which A represents at least one of the oxides 1/4Na₂O, 1/2K₂O, 1/2Rb₂O, 1/2Cs₂O, CaO, SrO, BaO, 1/2La₂O₃, 1/2Ce₂O₃, 1/2Tb₂O₃, 1/2Dy₂O₃, 1/2Bi₂O₃, EuO, PbO, 1/2Tl₂O and 1/2In₂O, in which B represents at least one of the oxides Al₂O₃ and Ga₂O₃ in which up to 25 mol. % of the oxides denoted by B may be replaced by Sc₂O₃ and in which C represents at least one of the oxides MgO, ZnO, BeO, 1/2LiAlO₂ and 1/2LiGaO₂. The content of A is more than zero and less than that of B and the content of C is more than zero and less than 0.6.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公告

特許公報

昭52-22836

⑩ Int.C12:
C 09 K 11/46//
H 01 J 29/20
H 01 J 61/44

識別記号 ⑪日本分類
13(9) C 114.9
99 F 03
93 D 312

厅内整理番号 ⑫公告 昭和52年(1977)6月20日
7433-4A
7013-54
7135-51

発明の数 10

(全25頁)

I

2

⑩発光材料

⑪特 願 昭48-122941
⑪出 願 昭48(1973)11月2日
公 開 昭49-77893
⑪昭49(1974)7月26日
優先権主張 ⑩1972年11月3日 ⑩オランダ国⑪7214862
⑪発明者 ユーデイスク・マリヌス・ペーテル・ヤン・フェルステーゲン
オランダ国アンドーフエン・エマシングル29
同 ヨハネス・ゴーデフリツス・フェル・リースドンク
同所
同 エミール・ペトルス・ジュリアン・デ・メーステル
同所
同 ヴィルレブロルツス・ヒューベルツス・マルチヌス・マリーア・フアン・ド・スピーケル
同所
同 ヨハネス・ゲラルツス・ベリート
同所
⑪出願人 エス・ベー・フィリップス・フルーランベンファブリケン
同所
⑪代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

⑩特許請求の範囲

1 アルミニン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミニン酸塩の六方晶形構造を有する発光材料において、前記発光材料の結晶構造が化合物 β -アルミナ、 β'' -アルミナ及び六方結晶フェライトの中の少なくとも一つの結晶構造に相当し、前記発光材料が元素マンガン、ユーロピウム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウム

ム、ジスプロシウム及びビスマスの中の少なくとも一つの元素により活性化され、

前記発光材料が組成を三元状態図ABCで表わすことができる三元化合物であり、前記状態図中のAは酸化物 $\frac{1}{2}Na_2O, \frac{1}{2}K_2O, \frac{1}{2}Rb_2O, \frac{1}{2}Cs_2O, CaO, SrO, BaO, \frac{1}{2}La_2O_3, \frac{1}{2}Ce_2O_3, \frac{1}{2}Tb_2O_3, \frac{1}{2}Dy_2O_3, \frac{1}{2}Bi_2O_3, EuO, PbO, \frac{1}{2}Tl_2O$ および $\frac{1}{2}In_2O$ の中の少なくとも一つの酸化物を表わし、Bは酸化物 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 の中の何れか一つの酸化物を表わしBで表わされる酸化物の2.5モル%までを Sc_2O_3 により置換することができ、かつCは酸化物 $MgO, ZnO, BeO, \frac{1}{2}LiAlO_2$ 及び $\frac{1}{2}LiGaO_2$ の中の少なくとも一つの酸化物を表わし、Aの含量は0以上~Bの含量以下であり、かつCの含量は0以上0.6以下であり、マンガン濃度は酸化物B及びCの全金属原子数に関し計算して10原子%を越えることなく、マンガンは酸化物Cの金属を部分的に又は完全に置換しつつ又はマンガン濃度が置換に利用し得る酸化物Cの金属原子の量より大なる場合酸化物Bの金属の一部を置換して成ることを特徴とする発光材料。

2 三元状態図ABCのBの濃度がCの濃度の0.9倍以上でありかつBの濃度がAの濃度の1.85倍以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

3 発光材料が状態図の三角形の上又は中に位置する組成を有し、前記三角形の頂点がC、B及び

30 A、6Bそれ自身を除いて化合物C、B、 $2A2C$ 、 $6B$ 及び $A、6B$ により構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

4 三元状態図ABCの酸化物Cが MgO であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

5 三元状態図ABCの酸化物Bの少なくとも75モル%が Al_2O_3 でありかつ発光材料が元素

ユーロピウム、セリウム、タリウム、鉛、インジウム及びテリビウムの中の1種又は2種以上の元素により活性化されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

6 三元状態図ABCの酸化物Bの少なくとも25モル%が Al_2O_3 でありかつ発光材料をマンガン又はユーロピウム及びマンガンにより活性化することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

7 三元状態図ABCの酸化物Bの少なくとも75モル%が Ga_2O_3 でありかつ発光材料がマンガンにより活性化されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の発光材料。

8 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする低圧水銀蒸気放電灯。

9 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする高圧水銀蒸気放電灯。

10 特許請求の範囲第1項記載の発光材料を含有する発光スクリーンを備えて成ることを特徴とする陰極線管。

発明の詳細な説明

本発明はアルミニン酸塩、ガリウム酸塩(gallate)又はガリウム酸アルミニン酸塩(aluminate)25gallate)の六方晶系構造を有する発光材料に関する。更に本発明はかかる発光材料を含有する発光スクリーンを備えた水銀蒸気放電灯及び陰極線管、及び発光材料の製造方法にも関するものである。

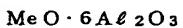
スピネル結晶構造(立方晶対称)を有するガリウム酸塩及びアルミニン酸塩の中でマンガンを活性剤として使用できることが既に知られている。特にマンガン活性化ガリウム酸マグネシウム($MgGa_2O_4$)は著しく有効な発光材料で紫外放射線35又は電子による励起で約510nmの波長のスペクトルで最大の強い緑色発光を有する(米国特許第3,407,325号明細書参照)。

オランダ国特許出願第6702017号には、ガリウムをアルミニウムにより部分的に置換した40スピネル構造を有する発光性のマンガン活性化ガリウム酸マグネシウムを記載している。この置換は発光材料の性質、特に紫外放射線による励起による光束の温度依存性に好ましい影響を与える。

スピネル構造を有するマンガン-活性化アルミニン酸塩(例えは $MgAl_2O_4$ 及び $ZnAl_2O_4$)は電子により励起された場合のみ有効な発光材料である[エフ・エー・クレエガー(F.A. Kröger)著、

5 Some Aspects of the Luminescence of Solids. 1948年参照]。

次式



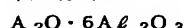
(式中のMeはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムより成る一種又は二種以上のアルカリ土金属を示す)により定義されるアルミニン酸塩は、励起を適当に選択する場合満足な発光性質を現わすことができる。これらのアルミニン酸塩は六方晶対称を有する結晶性化合物である。これらの化合物はいわゆる六方晶系フェライト群の化合物(例えはマグネットランバイト構造を有する $BaO \cdot 6Fe_2O_3$)に類似した結晶構造を有する。マンガンによるこれらの六方晶系アルミニン酸塩の活性化は前記刊行物で知られており且つ電子により励起される場合にのみ有効に発光する材料を与える。紫外線により励起される場合に有効な発光材料は六方晶系アルミニン酸塩を二価ユーロピウムで活性化する場合に得られる(オランダ国特許願第6715823号参照)。更に米国特許第3502592号明細書には、ユーロピウム並びにテルビウムによる六方晶系アルミニン酸塩の活性化を記載している。

クレエガーの前記刊行物には、次式



(式中Aはナトリウム、カリウム及びリチウムより成るアルカリ金属の中の一つの金属を示す)により定義されるマンガン活性化アルミニン酸塩の電子による励起を記載している。ナトリウム及びカリウム化合物は、同様に六方晶系フェライトの結晶構造に密接に関連する β -アルミナの六方晶系結晶構造を有する。前記刊物は立方晶形結晶構造を有し且つ少なくとも部分的にスピネル結晶より成るアルミニン酸リチウムについて記載している。

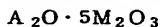
米国特許第3,577,350号明細書には、次式



(式中のAはナトリウム及び/又はカリウムを示す)で定義される化合物のユーロピウム及びマンガンによる活性化を記載している。これら材料の大部分は屢々 β'' -アルミナで表わされ且つ式

$A_2O \cdot 5Al_2O_3$ により一般に定義される β -アルミナの低温変態(同様に六方晶系)より恐らく成るものである。

マンガン活性化アルミニン酸塩、ガリウム酸塩及びガリウム酸アルミニン酸塩は、米国特許第 3,576,757号明細書により既に知られている。これら発光材料の基本格子は次式



(式中の A はリチウム、ナトリウム及び/又はカリウム、M はアルミニウム及び/又はガリウムを示す)により定義される。この式によるリチウム化合物はスピネル構造を有することが知られている。この式によるナトリウム及びカリウム化合物は恐らく β'' -アルミナの構造を有する。

英国特許第 1,191,014 号明細書には次式



(式中の x : y 比は 1 : 8 ~ 1 : 13 の範囲内である) で定義される β -アルミナ構造を有する化合物の発光を記載している。これらの材料は更に活性剤としてマンガンより成ることができる。

前述の六方晶系フェライト群は、密に関連した結晶構造を有する大多数の化合物より成る。特性 M により屢々表わされる前述の $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (マグネットランバイト構造を有する) に加うるに、単位セルがそれた構造を有する層により一層に連結されたスピネルブロックから構成されている多数の三元化合物が知られている。例えば $Fe^{II}Fe_2MO_4$ のスピネルブロックは特性 S により表わされる。それに構造を有する前記層は大なる陽イオン (0.9 Å 以下でないイオン半径)、例えばバリウムを混入している。これらの化合物を特性によつて示すことは一般に行われている。例えば下記の化合物が知られている。

Y : $Ba_2Zn_2^{II}Fe_{12}^{III}O_{22}$,

W : $BaFe_2^{II}Fe_{16}^{III}O_{27}$,

X : $Ba_2Fe_2^{II}Fe_{28}^{III}O_{46}$ 及び

Z : $Ba_3Co^{II}Fe_{24}^{III}O_{41}$

[ブラウン (Braun) による報文、Philips

Research Reports 12 (1975、第491 - 548 頁参照)。この一連の化合物は多数のいわゆるポリ型により著しく伸長することができる。これらすべてのポリ型は化合物 Y, M 及び S の組合せにより形成されている [コーン及びエッカート (Kohn and Eckert) による次の文献参照、Zeitschrift

fur Kristallographie, 119 (1964)、第454 ~464頁 J. Applied Physics, 35 A63, part II (1964) 第968頁、J. Applied Physics, 36 A63, part II (1965) 第1171 頁]。更に同様なポリ型が β -アルミナ(及び又 β'' -アルミナ)から得られることが知られている。 β -アルミナと同様に誘導されるポリ型は六方晶系フェライトに僅か類似している。スピネル S は前述した種類の構造に属しない。この理由は立方晶対称を有するからである。

本発明に導いた実験で、本発明者等は前述の化合物 Y, X, W 及び Z 及び更にポリ型において、僅かな二価イオン (Fe^{II} , Zn^{II} , Co^{II}) が Mg^{II} により置換され且つ三価イオン (Fe^{III}) が Al^{III} 及び/又は Ga^{III} により置換される場合、多数の新規な化合物が得られることを見出した。その際、六方晶系結晶構造(六方晶系フェライトの構造に類似)は維持される。更に、結晶構造が維持されている β -アルミナ及び β'' -アルミナのポリ型においてアルミニウムをガリウムによって完全に置換するか部分的に置換するかによつて、新規な化合物を同様に得ることを見出した。

本発明のアルミニン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミニン酸塩より成る六方晶系結晶構造を有する発光材料は、発光材料の結晶構造が化合物 β -アヌミナ、 β'' -アルミナ及び六方晶系フェライトの中の少なくとも一つの結晶構造に相当し、前記発光材料が元素マンガン、ユーロピウム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウム、ジスプロシウム及びビスマスの中の少なくとも一つの元素により活性化され、前記発光材料が組成を三元状態図 A B C により表わすことができる三元化合物であり、前記状態図において、A は酸化物 $\frac{1}{2}Na_2O$, $\frac{1}{2}K_2O$, $\frac{1}{2}Rb_2O$, $\frac{1}{2}Cs_2O$, CaO , SrO , BaO , $\frac{1}{2}La_2O_3$, $\frac{1}{2}Ce_2O_3$, $\frac{1}{2}Tb_2O_3$, $\frac{1}{2}Dy_2O_3$, $\frac{1}{2}Bi_2O$, EuO , PbO , $\frac{1}{2}Tl_2O$ 及び $\frac{1}{2}In_2O$ の中の少なくとも一つの酸化物を表わし、B は酸化物 Al_2O_3 及び Ga_2O_3 の中の何れか一つの酸化物を表わし、C で表わされる前記酸化物の 2.5 モル分までを Sc_2O_3 により置換することができ C は酸化物 MgO , ZnO , BeO , $\frac{1}{2}LiAlO_2$ 及び $\frac{1}{2}LiGaO_2$ の中の少なくとも一つの酸化物を示し、A の含量は 0 以上で B の含量より以下であり且つ C の含量は 0 以上で 0.6 以下であり、マンガ

ン濃度は酸化物B及びCの金属原子の全数に関して計算して10原子%を越えることなく、マンガンは酸化物Cの金属を部分的に又は完全に置換し、且つ又マンガン濃度が置換のため利用し得る酸化物Cの金属原子の量より大きい場合酸化物Bの金属の一部を置換して成ることを特徴とする。

本明の発光材料はアルミニウム及び/又はガリウムをスカンジウムにより最大25モル%まで置換することができる発光アルミニン酸塩、ガリウム酸塩又はガリウム酸アルミニン酸塩より成る。スカンジウムによるアルミニウム及び/又はガリウムの少量の置換は、一般に発光材料の発光性に殆んど影響を与える特別な利点をも与えない。高価な元素スカンジウムの使用はいつそう望ましくない。この理由は高価な発光材料が得られるからである。アルミニウム及び/又はガリウムの25モル%以上をスカンジウムで置換する場合、低い輝度又は光束の故にあまり実用上適当でない材料が得られる。本明の発光材料の結晶構造は一方では六方晶系のフェライト、他方では β -アルミナ及び β'' -アルミナの結晶構造に密接に関係している。本明の発光材料は、組成を頂点A、B及びCを有する三成分状態図で表わすことができる三成分化合物である。この場合Aは大なる陽イオンから成る酸化物である。Aには酸化物 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$ 25 $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{Rb}_2\text{O}$, $\frac{1}{2}\text{Cs}_2\text{O}$, CaO , SrO , BaO $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2}\text{Ce}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2}\text{Tb}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2}\text{Bi}_2\text{O}_3$, EuO , PbO , $\frac{1}{2}\text{Te}_2\text{O}_3$ 及 U_2O_3 In_2O_3 の中の1種又は2種以上の酸以物を選択できることを見出した。Cは小さい二価イオンより成る酸化物であるCには酸化物 MgO , ZnO , BeO , $\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 及び $\frac{1}{2}\text{Li}_2\text{GaO}_4$ の中の1種又は2種以上の酸化物を選択することができる。Bは Al_2O_3 及び/又は Ga_2O_3 で示される。「三元化合物」とは前記の各群A、B及びCからの少なくとも一つの酸化物より成る化合物を意味するものとする。更に1種又は2種以上の群A、B及びCからの1種以上の酸化物より成る化合物は、本明において同様に三元素であるものとする。

前記六方晶系結晶構造を有する化合物は状態図で、条件 $0 < [A] < [B]$ 及び $0 < [C] < 0.6$ により限定された領域内に見出されている。これらの不等式で[A], [B] 及び [C] は夫々酸化物A, B 及び Cの濃度又はモル分率を表わす

([A] + [B] + [C] = 1)。

本明者等は新規化合物を1種又は2種以上の元素のマンガン、ユーロピューム、鉛、タリウム、セリウム、インジウム、テルビウム、ジスプロシウム及びビスマスにより活性化することができ、有効な発光材料を得られることを見出した。活性剤 Eu , Pb , Tb , Ce , In , Tb , Dy 及び Bi は酸化物Aの一部を形成する。後者の活性剤濃度は酸化物Aが全く活性剤酸化物より成るほど大であることができる。従つて例えば物質 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ は以後セリウム活性化化合物と考えることができる。マンガン濃度は酸化物B及びCの金属元素の全数に関して計算して10原子%以上ではない。マンガンは酸化物Cの金属を全く又は部分的に置換し且つ又マンガン濃度が置換に利用することができる酸化物Cの金属原子の量より大である場合酸化物Bの金属原子の一部が置換されるものと仮定する。活性剤は少なくとも材料が発光性を示す大きさである。多くの場合、酸化物Cの金属の0.01原子%がマンガンにより置換される場合、及び/又は酸化物Aの0.1モル%が1種又は2種以上の他の活性剤元素の酸化物より成る場合有効な発光を生ずる。

次に本明を図面につき詳細に説明する。

三元状態図ABCを表わし頂点A, B及びCを有する第1図において、酸化物A, B及びCより形成されるすべての化合物は点によつて表わすことができる。図において二元化合物は辺AB, BC 及びAC上に見出され、三元化合物は三角形ABCの中に位置する。三角形上の点は酸化物A, B及びCの濃度に関して所定化合物を一様に表わすことが注目される。群A, B及びCからの何れの酸化物が化合物に存在するか勿論決められない。種種の化合物は第1図の特性により示され、一方既に知られたフェライトに相当する組成を有する化合物はこれらフェライトが既に知られている同様な特性により示される。立六晶形構造を有し、且つスピネル構造を有するフェライトに類似した組成を有する化合物は点Sで示される。マグネットブランバイトに類似の組成を有する化合物は点Mで示される。更に既に知られている三元フェライトY, W, X及び乙に類似の化合物Y, W, X及び乙が示されている。最後に辺AB上の点 β 及び β'' は夫々 β -アルミナ及び β'' -アルミナ、及びそれ

らに類似のガリウム酸塩を示す。

本発明者等は本発明に係る発光化合物が化合物Y, M及びSの組合せにより決まる領域(それらすべてのものが三角形YMS上及びその内側に位置する)より大なる領域を占めることを見出した。又本発明者等は、六方晶形フェライト、 β -アルミナ又は β'' -アルミナに類似の六方晶形結晶構造を有する組成物を、三角形YMSの外側に見出した。これは酸化物A, B及びCの含量により満足される前述の条件で示される。これらの条件から本発明発光材料は、第1図において、組成が四角形RBPQの辺上の点により表わされた化合物を除く前記四角形内の領域となる。

本発明に係る発光材料の組成に与えられた前述の条件に加えて、前述の如く、これらの発光材料は六方晶形フェライト又は β -アルミナ又は β'' -アルミナの結晶構造に関連する六方晶形結晶構造を有しなければならない。四角形RBPQ内の組成を有する化合物の結晶構造は既に知られているX線回折法によつて決められる。本発明に係る発光材料に対して、六方晶形構造の特性を有する次式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{b^2}{c^2}$$

により表わすことができる粉末線図が得られる。ほぼ同じ値、即ちすべての六方晶形フェライトに對して5.85~5.90 Åを有する結晶軸aが既に知られている六方晶形フェライトH(同じ式により表わされる)の粉末線図から計算される。六方晶形フェライトの結晶軸cは、しかし乍らフェライトの組成によつて著しく広い限界内で変化する(例えば化合物SrFe₁₂O₁₉では23.03 Å、化合物Ba₂₈Zn₂₆Fe₁₈₀O₃₂₄では63.7 Å)。本発明に係るすべての六方晶形ガリウム酸塩はフェライトのa-軸から著しくそれないa-軸、即ち5.80~5.85 Åを有する。本発明に係る六方晶形アルミニン酸塩では、a-軸の低い値、即ち5.55~5.65 Åが常に見出されている。本発明に係るガリウム酸アルミニン酸塩のa-軸では、5.55~5.85 Åの範囲の値が見出されている。本発明に係る新規なアルミニン酸塩、ガリウム酸塩及びガリウム酸アルミニン酸塩の結晶軸cは粉末線図からすべての場合に一様に決めることができず、化合物の組成に依存し且つ六方晶形フェライトのc-軸の値の如く同様に著しく広範囲にわた

る値を有する。

酸化物の混合物から出発してX線線図で状態図の四角形RBPQの外側に位置する点に相当する六方晶形化合物が得られることを示す発光材料を5 製造することが可能なことは注目に値する。しかし乍ら、このような場合にこの六方晶形化合物は望ましくない大量の副相により常に不純となり、且つ得られた六方晶形化合物それ自体は四角形RBPQに相当する組成を有する。

10 次に本発明を実施例により説明する。先ず実施例で本発明発光材料の基本格子を構成する多数の化合物(すべての選択した実施例はアルミニン酸塩に関する)を例示する。X線分析によりこれらの化合物は六方晶形構造を有することを示した。

15 第1図の状態図の線MY上の点により表わされる化合物を例示する。

Sr₂Mg₂Al₁₂O₂₂ (第1図で点Y)

Ba₃Mg₂Al₂₄O₄₁ (第1図で点Z)

Sr₄Mg₂Al₃₆O₆₀

Ba₈Mg₆Al₆₀O₁₀₄

Sr₁₀Mg₈Al₇₂O₁₂₆

Ba₁₂Mg₁₀Al₈₄O₁₄₈

Sr₁₄Mg₁₂Al₉₆O₁₇₀

Sr₂₈Mg₂₆Al₁₈₀O₃₂₄。

20 第1図の状態図で線MS上の点により表わされる化合物を例示する。

BaMg₂Al₁₆O₂₇ (第1図で点W)

BaBe₂Al₁₂O₂₇ (第1図で点W)

BaMg₂Al₁₂Sc₄O₂₇ (第1図で点W)

Sr₂Mg₂Al₂₈O₄₆ (第1図で点X)

BaMg₄Al₂₀O₃₅

BaMg₆Al₂₄O₄₃

BaMg₈Al₂₈O₅₁

Ba₃Mg₂Al₄₀O₆₅

Ba₄Mg₂Al₅₂O₈₄

Ba₅Mg₂Al₆₄O₁₀₃。

25 第1図の状態図の線SYの点により表わされる化合物を例示する。

Ba₂Mg₄Al₁₆O₃₀

Ba₂Li₂Al₁₈O₃₀ [下記のように書かれる組成: 2BaO·4(1/2LiAlO₂)·

Ba₂Mg₆Al₂₀O₃₈ 8Al₂O₃]

Ba₂Mg₈Al₂₄O₄₆

Ba₂Mg₁₀Al₂₈O₅₄

11

$Ba_2Mg_{12}Al_{32}O_{62}$
 $Ba_2Mg_{22}Al_{52}O_{102}$ 。
 第1図の状態図の三角形YSM内の点により表わされる化合物を例示する。
 $LaMgAl_{11}O_{19}$ [下記のように書かれる組成: $2(\frac{1}{2}La_2O_3) \cdot 2MgO \cdot 11Al_2O_3$]
 $NaMg_2Al_{15}O_{25}$ [下記のように書かれる組成: $2(\frac{1}{2}Na_2O) \cdot 4MgO \cdot 15Al_2O_3$]
 $Ba_3Mg_5Al_{30}O_{53}$
 $Ba_2Zn_5Al_{32}O_{55}$
 $Sr_4Zn_4Al_{40}O_{68}$
 $Ba_3Mg_{10}Al_{40}O_{73}$
 $Sr_{5.5}Mg_6Al_{55}O_{94}$
 $Ca_5Mg_4Al_{62}O_{102}$
 第1図の状態図の三角形YSMの外側の点により表わされる化合物を例示する
 $Na_2MgAl_{10}O_{17}$ [下記のように書かれる組成: $2(\frac{1}{2}Na_2O) \cdot MgO \cdot 5Al_2O_3$]
 $Ba_2Mg_4Al_{10}O_{21}$
 $Ba_2Mg_7Al_{14}O_{30}$
 $Ba_2Zn_3Al_{32}O_{52}$
 $Ba_2Mg_{14}Al_{30}O_{61}$
 $BaMg_6Al_{36}O_{61}$
 $Sr_8Zn_4Al_{48}O_{84}$
 $Ba_6Mg_6Al_{136}O_{216}$
 $Ba_2Mg_2Al_6O_{13}$
 $Ba_2Mg_3Al_6O_{14}$
 $Ba_4Mg_2Al_{14}O_{27}$
 $Ba_7Mg_2Al_{22}O_{42}$ 。

本発明発光材料は好ましくは酸化物Bの含量が酸化物Cの含量の0.9倍以上であり、且つ酸化物Bの含量が酸化物Aの量の1.85倍である。すべてのこれらの発光材料は第1図の状態図の四角形F B D E内の点により表わされる組成を有し且つ適当な励起により著しく満足な発光性質を有する。

最適の発光性質は状態図の組成が化合物C, B, 2A, 2C, 6B及びA, 6Bにより構成される三角形上又は内側の点により表わされる本発明発光材料で得られる。好ましい発光材料のこの群の中、材料C, B及びA, 6Bは除去される。この理由はこれらの材料は三元化合物でないからである。第1図の状態図において、この材料群は三角

形YSM上及び内側に見出される(化合物S及びMを除去する)。

本発明発光材料は酸化物Cとして酸化マグネシウムより成ることが好ましい。この理由はこれらの材料で最大の光束及び最高の輝度が得られるからである。

著しく有利な本発明発光材料群は、酸化物Bが完全に又は大部分(即ち少なくとも75モル%)の Al_2O_3 より成る化合物により構成され、かつ特にこれらの化合物(以下アルミニン酸塩として示す)は元素Eu, Ce, Tb, Pb, In及びTbの1種又は2種以上により活性化される。これらのアルミニン酸塩は著しく有効な発光材料で、短波及び長波の紫外放射線の両者により著しく満足に励起される。これらのアルミニン酸塩は活性剤として使用する元素の特性発光を有する。これらのアルミニン酸塩は多くの用途に適している。前記アルミニン酸塩は、或は又陰極線及びX線により励起されることが注目される。

20 本発明のセリウム活性化アルミニン酸塩は紫外線領域内の発光を有する。発光放射線の最大のスペクトル分布の位置は使用される基本格子に依存し且つ更にセリウム含量に依存する。この最大は約300~360nmの範囲又は波長で見出される。25 放出帯の半値幅は30~55nmである。セリウム活性化アルミニン酸塩を放電燈、特に例え光学的複写用の如き、光学的用途の低圧水銀蒸気放電燈に有利に利用することができる。本発明に係るセリウム活性化アルミニン酸塩の2例を以下に記載30 する。夫々の化合物の化学式に加えて若干の測定結果について記載する。退波の紫外放射線(主として254nm)の励起による光束を標準(アンチモン及びマンガンにより活性化し且つ非発光性炭酸カルシウムをハロ磷酸塩の光束が約50%に減少する量混合した発光ハロ磷酸カルシウムを標準として使用する)に対するLO%を示す。励起放射線の吸収を酸化亜鉛のUV吸収に対するA%として記載する。 λ_{max} は放出スペクトル(nm)の最大の位置を示し且つhwbは放出帯(nm)の半値を示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{max} nm	hwb nm
1.CeMgAl ₁₁ O ₁₉	77	96	357	56
2.Ca ₃ Ce ₂ Mg ₄ Al ₆₂ O ₁₀₃	13	62	335	55

別に記載しない限り、以下の表で示した実施例の LO , A , λ_{max} および hwb の測定はセリウム活性化アルミニン酸塩で前述したものと同じ方法で行なう。

比較的短波の放出 ($300\text{~}320\text{ nm}$ の λ_{max})⁵ を有する活性化アルミニン酸塩を紅斑用放射線 (*erythemal radiation*) を生じさせるため低圧水銀蒸気放電灯に有利に使用することができる。これらの材料をまた、同じ目的で高圧水銀蒸気放電灯に使用し、短波の紫外放射線 (主として 254 nm) を紅斑用放射線 ($300\text{~}320\text{ nm}$)¹⁰ に変換することができる。その際の大きい利点は

*これらはアルミニン酸塩が光束の著しく満足な温度依存性を有することである。500°Cにおいて、前記光束は室温の光束に等しいかまたはそれより高い。かかるアルミニン酸塩の例を下記の表に示した (実施例 2a ~ 2f)。この場合、光束の代りに量子効率 (QR%) を示した。実施例 2c の材料の製造のいつそうの最適化において 70% の量子効率で反応させた。既に知られているタリウム活性化正磷酸カルシウム (NBS 標準 1033, λ_{max} 約 307 nm) は 56% の量子効率を有することが注目される。

実施例	QR%	A%	λ_{max} nm	hwb nm
2a. $\text{Ca}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$	48	85	318	50
2b. $\text{Sr}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{11.99}\text{O}_{19}$	28	52	300	40
2c. $\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{11.95}\text{O}_{19}$	52	71	303	40
2d. $\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19}$	47	73	303	45
2e. $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{11.85}\text{O}_{19}$	51	87	307	50
2f. $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{11.8}\text{O}_{19}$	42	84	310	45

本発明のタリウム活性化アルミニン酸塩は、これらアルミニン酸塩の製造に使用する方法に依存する発光放射線のスペクトル分布を有した。比較的大量の活性剤をこの製造に使用する場合 (例えば、基本格子 1 モル当り 1 モルの Te_2SO_4 を混合した基本格子化合物を空気中にて加熱)、紫外放射線 (254 nm) により最大 $465\text{~}480\text{ nm}$ ³⁰ の広い帯放出 (半値幅 $100\text{~}125\text{ nm}$) を有する発光アルミニン酸塩が得られた。これらのアルミニン酸塩は他の発光材料と混合して灯により放出した光の望ましい色補正を得るために一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。

△処理を製造中比較的長時間実施する場合、または少量の活性剤を使用する場合 (例えば、1 モルの基本格子当り $0.1\text{~}0.5$ モルの Te_2SO_4)、約 412 nm の広い帯と一緒に最大約 295 nm でかつ約 27 nm の半値幅のスペクトル紫外部に狭い帯放出を有するタリウム活性化アルミニン酸塩が得られた。空気中における加熱に加え、あるいはまた、これらのアルミニン酸塩を遮蔽した雰囲気中で加熱して製造することができた。 295 nm で放出を有するタリウム活性化アルミニン酸塩を、例えば放射用 (皮膚の紅斑の発生) の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。

実施例	LO %	A% (254 nm)	λ_{max} nm	hwb nm
3. $(\text{Ba}, \text{Te})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	165	94	477	109
4. $(\text{Ba}, \text{Te})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	111	78	412 及び 295	116 及び 25

15

実施例3及び4の化合物の化学式で、Baのどれだけの量がTlにより置換されるかは記載されていない。化合物3は空気中で1モルのBaMg₂Al₁₆O₂₇を1モルのTl₂SO₄と混合して1050°Cで1時間加熱することにより得られた。出発材料として使用するBaMg₂Al₁₆O₂₇は出発材料の混合物を1400°Cで空気中で焼成して製造した。化合物4は1/2モルのTl₂SO₄と混合した1モルのBaMg₂Al₁₆O₂₇を室温の水を通して室素流中で1000°Cで1/2時間加熱する³⁰と使用することができた。

16

米³⁰とにより得られた。使用するタリウムの量は基本格子中に完全には取り上げられなかつた。過剰のタリウム化合物は得られた生成物を水洗することにより除去された。

5 本発明の鉛活性化アルミニン酸塩は紫外放射線による励起により395~400nmで最大かつ約80nmの半値幅を有するスペクトル分布の放出を生じた。これらのアルミニン酸塩を、特に例えれば複製用の如き光化学工程用の低圧水銀蒸気放電灯に使用することができた。

実施例	LO	A % (254nm)	λ _{max} (nm)	hwb (nm)
5. Ba _{7.6} Pb _{0.6} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	41	54	395	80
6. Ba ₇ PbMg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	46	68	395	80

本発明に係るインジウム活性化アルミニン酸塩は、△励起で放出を与えた。本発明に係るこれらのアルミニン酸塩を前述の鉛活性化アルミニン酸塩と同じ目次45nmのスペクトル分布の紫外放射線による△20的で使用することができた。

実施例	LO %	A % (254nm)	λ _{max} nm	hwb nm
7. (Ba, In)Mg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	78	52	402	48

本発明に係るテルビウム活性化アルミニン酸塩は紫外放射線による励起でテルビウム放出の特性を有した。これらのアルミニン酸塩により放出された放射線のスペクトル分布は、最高のピークが544³⁰nmに位置しつつ約10nmの半値幅を有する多数の鋭いピークよりなる。

酸化物Bの少なくとも大部分がAl₂O₃より成る前記化合物は、ユーロビウムにより励起により多数の重要な用途に適した著しく有効な発光材料³⁵をえた。従つて本発明に係るこれらのユーロビウム活性化アルミニン酸塩は好ましいものである。ユーロビウム活性化アルミニン酸塩のスペクトル分布は、使用した基本格子に依存し約450~515nmの範囲内に位置する最大を有した。放出帯の半値幅は、最大の放出が長い波長および約45~105nmの範囲に位置するので一般に大きい値を有した。これらのアルミニン酸塩は著しく広い励起スペクトルを有する大なる利点を有し、従つて

低圧水銀蒸気放電灯に優れて使用できるのみならず(約254nmの波長の放射線により主として励起)、また高圧水銀蒸気放電灯(365nmの波長の放射線により主として励起)および低圧カドミウム蒸気放電灯(230~330nmの範囲内に励起)に使用できた。

一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯において、ユーロビウム活性化アルミニン酸塩を、他の発光材料と組み合わせてこれらの灯により放出された放射線の色を補正するのに使用することができた。

450~515nmの範囲の青乃至青緑のスペクトル領域内の特別の放射線によるこれらの種類の灯の色補正是多くの場合に望ましい。本発明の格別な利点は前記スペクトル領域内の放出放射線の異なる位置の最大のスペクトル分布を有する多数の発光アルミニン酸塩を利用できることである。補正放射線の最大放出を、格子の適当な選択により所定用途に課せられた要求に適応させることができ

きた。スペクトルの短波側で最大の放出 (λ_{\max} 450~470 nm) を有するユーロピウム活性化アルミニン酸塩はこの用途で最も重要である。

さらに本発明に係るユーロピウム活性化アルミニン酸塩をこれらの灯により放出された放射線の色補正のため、同様に高圧水銀蒸気放電灯および低圧カドミウム蒸気放電灯に極めて有利に使用することができる。もちろん、これらのアルミニン酸塩は補正放射線の最大スペクトル分布の位置を広く選択することができる同じ利点を有した。これらのアルミニン酸塩が多くの場合著しく好みの温度依存性を有することは、用途に対して著しく有利である。この理由は、発光材料はこれらの用途に対し高温で活性でなければならないからである。本発明に係る若干のアルミニン酸塩では、約 500°C で室温の値の 50%までの光束の減少が見出された。

* 本発明に係るユーロピウム活性化アルミニン酸塩は低水銀蒸気放電灯で光化学工程に影響を与えるため著しく有利に使用された。若干の化学反応に対して 450~515 nm の波長範囲の放射線は反応を十分な速度で進行させるためにしばしば望ましい場合は必要である。特に約 450 nm で最大の放出を有するユーロピウム活性化アルミニン酸塩は過ビリルビン血症（しばしば新生児に見られる一種の黄疸）の治療用の低圧水銀放電灯における高い光束および好みのスペクトル分布により著しく有効なことが見出された。

下記の表は本発明に係る多数のユーロピウム活性化アルミニン酸塩の例を示すものである。それぞれの例は化学式、光束の測定結果（前述の標準に関する LO%）、励起放射線の吸収（A%）、最大放出スペクトルの位置 (λ_{\max} , nm) および発光帯の半値幅 (hwb, nm) を示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
8. Ba _{0.8} Eu Mg Al ₆ O ₂₇	231	80	452	51
9. Sr _{0.45} Ba _{0.45} Eu _{0.1} Mg ₂ Al ₁₆ O ₂₇	191	75	456	60
10. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg ₂ Al _{14.4} Cs _{1.6} O ₂₇	201	60	451	50
11. Ba _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	86	64	455	75
12. Ba _{7.25} Eu _{0.75} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	133	67	455	50
13. Ba ₇ EuMg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	129	68	455	48
14. Ba ₆ Eu ₂ Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	126	70	454	47
15. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	214	69	472	87
15a. Sr ₅ Eu _{0.5} Mg ₆ Al ₅₅ O ₉₄	280	92	465	62
16. Sr _{7.25} Eu _{0.75} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	223	78	472	87
17. Sr ₇ EuMg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	231	85	475	87
18. Sr ₆ Eu ₂ Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	201	84	472	79
19. Sr _{3.6} Ba _{3.6} Eu _{0.8} Mg ₆ Al ₆₀ O ₁₀₄	232	88	456	52
20. Sr _{1.99} Eu _{0.01} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	91	44	510	102
21. Sr _{1.97} Eu _{0.03} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	147	63	512	101
22. Sr _{1.95} Eu _{0.05} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	179	71	512	100
23. Sr _{1.90} Eu _{0.10} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	78	511	98
24. Sr _{1.85} Eu _{0.15} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	84	508	100
25. Sr _{1.75} Eu _{0.25} Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	193	87	508	100
26. Sr _{2.7} Eu _{0.3} Mg ₂ Al ₂₄ O ₄₁	170	92	467	68

実施例	LO %	A (254nm) %	λ_{\max} nm	hwb nm
27. $\text{Sr}_{3.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Mg}_2\text{Al}_{36}\text{O}_{60}$	74	90	463	65
28. $\text{Sr}_9\text{EuMg}_8\text{Al}_{72}\text{O}_{126}$	189	91	466	66
29. $\text{Sr}_{10.8}\text{Eu}_{1.2}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{84}\text{O}_{148}$	181	88	467	64
30. $\text{Sr}_{12.6}\text{Eu}_{1.4}\text{Mg}_{12}\text{Al}_{96}\text{O}_{170}$	176	88	468	65
31. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Mg}_4\text{Al}_{16}\text{O}_{30}$	114	73	452	54
32. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Li}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{30}$	108	79	455	55
33. $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{ZnAl}_{10}\text{O}_{17}$	193	79	453	50
34. $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{ZnAl}_{10}\text{O}_{17}$	196	76	469	65
35. $\text{Ba}_{2.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Mg}_5\text{Al}_{30}\text{O}_{53}$	211	81	450	50
36. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Zn}_5\text{Al}_{32}\text{O}_{55}$	176	70	452	50
37. $\text{Ba}_{2.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{40}\text{O}_{73}$	186	70	450	52
38. $\text{K}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{2.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$	213	68	458	57
39. $\text{Rb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{2.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$	201	66	450	50
40. $\text{Na}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{2.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$	150	64	500	97
41. $\text{Cs}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{2.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$	24	36	458	50
42. $\text{Na}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_{9.8}\text{O}_{17}$	76	70	510	100
43. $\text{Sr}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{ZnAl}_{12}\text{O}_{21}$	155	83	472	90
44. $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_6\text{Al}_{36}\text{O}_{61}$	150	62	452	52
45. $\text{Sr}_7\text{EuZn}_5\text{Al}_{60}\text{O}_{103}$	192	77	472	85
46. $\text{Ba}_{4.8}\text{Eu}_{1.2}\text{Mg}_6\text{Al}_{136}\text{O}_{216}$	199	83	452	52
47. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{O}_{21}$	39	69	500	68
48. $\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$	65	84	500	68
49. $\text{Ba}_{3.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Mg}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$	63	82	500	72
50. $\text{Ba}_{5.6}\text{Eu}_{1.4}\text{Mg}_2\text{Al}_{2}\text{O}_{42}$	60	90	505	72

前記の表は最大の放出が基本格子に依存して約450~515nmの範囲の波長部分に位置しかつすべてのものが著しく高い光束を与える多数の35ユーロピウム活性化アルミニン酸塩を与えることを明らかに示している。例えば例39, 8, 19, 38, 16, 17, 40, 24および23の材料を比較されたい。例8~10の材料群および他の類似の化合物は著しく有効な発光アルミニン酸塩を構成し、加えて光束の著しく好ましい温度依存性を示す。実施例8の材料は短波紫外放射線の励起により92%の量子効率を有する。光束が室温における値の50%に減少する温度(T_{50})はこの材料では

495°Cである。さらに著しく有効な発光アルミニン酸塩を例11~19の群で見出した。例15aの材料の量子効率は約9.9%であつた。例16の材料の量子効率は約8.5%でかつ T_{50} は約300°Cであることを見出した。

本発明に係る特定群のアルミニン酸塩(少なくとも7.5モル%の酸化物Bが Al_2O_3 である)は少なくとも元素ユーロピウム、セリウム、タリウムおよびインジウムの一つはよりかつさらに元素マンガンにより活性化されるアルミニン酸塩により構成される。これらの材料において、前者の活性剤元素はマンガン放出用のいわゆる増感剤として作

用し、すなわち励起エネルギーは増感剤により全
部か部分的にマンガン活性剤に伝達される。セリム
マグネシウム、タリウムまたはインジウムにより増感した
マンガン活性化アルミニン酸塩の例を次表に示す。

実施例	LO %	A (254 nm) %	λ_{\max} nm	hwb nm
51. $\text{CeMg}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{1.9}$	60	95	350 518	—
52. $(\text{Ba}, \text{Te})\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.7}$	95	66	295 390 512	26 68 28
53. $(\text{Ba}, \text{In})\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{2.7}$	118	74	400 515	48 25

前述の例の材料の測定は、これらの場合マンガ
ンへのエネルギー伝達は僅かに部分的に行なわれ
かつ増感剤イオンから始まる放出に対する貢献が
常に見出されることを示す。これは一層の放出帯
が望ましいこれらの場合に有利である。しかしな
がら、有効なマンガン放出を得るために、前記の
エネルギー伝達はできる限り完全でなければなら
ない。ユーロピウムを増感剤として用いる場合、
完全な伝達が可能である。次いで紫外放射線によ
る励起により著しく高い光束および著しく高い量
子効率を有する発光アルミニン酸塩が得られる。

本発明に係るユーロピウムおよびマンガン活性
化アルミニン酸塩は著しく有利な発光材料群を構成
する。同様に、アルミニン酸塩が本発明に係るユ
ーロピウムによつてのみ活性化される場合、これら
のアルミニン酸塩は広い励起スペクトルおよび好ま
しい、ある場合には著しく好ましい光束の温度依
存性を有する。従つて、これらのアルミニン酸塩を
低圧水銀蒸気放電灯のみならず、例えばまた低圧
カドミウム蒸気放電灯および高圧水銀蒸気放電灯
に使用することができる。ユーロピウムおよびマ
ンガン活性化アルミニン酸塩は緑のマンガン放出お
よび青のユーロピウム放出の両者を放出するこ
とができる格別な利点を有する。放出におけるマン
ガンとユーロピウムの貢献の割合はマンガンとユ
ーロピウム濃度の間の割合の変化によりほぼ無段
階で調節することができる。マンガン濃度がユ
ーロピウム濃度より数倍高い場合、エネルギー伝達
はほぼ完全で、従つてマンガン放出のみが得られ

る。同様にユーロピウムのみにより活性化された
アルミニン酸塩では、スペクトルにおけるユーロピ
ウム放出の位置を、アルミニン酸塩基体格子の適當
な選択により所定用途に課せられた要求に対して
特定限界内に適応させることができる。前述した
性質のゆえに、ユーロピウムおよびマンガン活性
化アルミニン酸塩は著しく有効な発光材料の著しく
しなやかな系を構成し、これらの灯により放出さ
れた放射線の色補正を実現させるため他の発光材
料と一緒に、低圧水銀蒸気、低圧カドミウム蒸気
および高圧水銀蒸気放電灯に著しく有利に使用す
ることができる。補正是スペクトルの緑領域のみ
かまたは緑および青の領域で可能である。

本発明に係るユーロピウムおよびマンガン活性
化アルミニン酸塩、特にユーロピウムからマンガン
へのエネルギー伝達がほぼ完全に行なわれるこれ
らアルミニン酸塩を、例えば電子写真法の如き電気
-写真複写法に用いる低圧水銀蒸気放電灯に著し
く有利に使用できる。この目的には、スペクトル
の緑部分で狭い帯を放出する有効な発光材料を利
用しなければならない。これまでしばしば電子写
真法で使用してきたスピネル構造（引用の米國
特許第3,407,325号およびオランダ国特許願
第6,702,017号明細書参照）を有するマンガ
ン活性化ガリウム酸マグネシウムと比較して、本
発明に係るアルミニン酸塩は著しく高い量子効率お
よび高い光束を有する。他の利点は本発明に係る
アルミニン酸塩は既に知られているガリウム酸塩に
比較して赤の方に少しばかり移動した放出を有す

ることであり (λ_{\max} , 510 nm の代りに 515 nm) 、従つて重要な青色の再生を改善することができる。大きな利点は本発明に係るアルミニン酸塩は既に知られているガリウム酸塩より著しく安価なことである。この理由はアルミニウムがガリウムより安価なためである。

下記の表は本発明に係るユーロピウムおよびマンガン活性化アルミニン酸塩の多数の例を示すものである。それぞれの実施例は他の表と同様に、LO, A, λ_{\max} および hwb の測定結果を示す。

実施例	LO %	A % (254 nm)	λ_{\max} nm	hwb nm
5.4. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.8} Mn _{0.2} Al _{1.6} O ₂₇	235	80	452, 514	—, 26 1)
5.5. Sr _{0.45} Ba _{0.45} Eu _{0.1} Mg _{1.8} Mn _{0.2} Al _{1.6} O ₂₇	212	78	458, 514	—, 28 1)
5.6. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.7} Mn _{0.3} Al _{1.6} O ₂₇	247	79	451, 514	—, 25 1)
5.7. Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al _{1.6} O ₂₇	232	79	452, 514	—, 25 1)
5.8. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al _{1.6} O ₂₇	250	85	455, 514	—, 25 1)
5.9. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al _{1.6} O ₂₇	249	86	515	27
6.0. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al ₁₂ Ga ₄ O ₂₇	124	77	515	20
6.1. Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{1.2} Mn _{0.8} Al _{1.6} O ₂₇	238	87	515	27
6.2. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.6} Mn _{0.4} Al _{1.6} O ₂₇	191	87	455, 514	—, 26 1)
6.3. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.4} Mn _{0.6} Al _{1.6} O ₂₇	193	87	515	27
6.4. Ba _{0.7} Eu _{0.3} Mg _{1.1} Mn _{0.9} Al _{1.6} O ₂₇	172	90	515	27
6.5. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{5.25} Mn _{0.75} Al ₆₀ O ₁₀₄	190	76	515	27
6.6. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg ₅ MnAl ₆₀ O ₁₀₄	191	80	515	27
6.7. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{4.75} Mn ₁₂₅ Al ₆₀ O ₁₀₄	186	80	516	27
6.8. Sr _{7.75} Eu _{0.25} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	179	81	515	27
6.9. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₅ MnAl ₆₀ O ₁₀₄	214	86	515	27
7.0. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	206	87	515	27
7.1. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg ₄ Mn ₂ Al ₆₀ O ₁₀₄	200	88	515	27
7.2. Sr _{7.5} Eu _{0.5} Mg _{3.5} Mn _{2.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	177	89	516	27
7.3. Sr _{7.4} Eu _{0.6} Mg _{5.55} Mn _{0.45} Al ₆₀ O ₁₀₄	220	89	465, 514	—, 27 1)
7.4. Sr _{7.25} Eu _{0.75} Mg _{4.5} Mn _{1.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	216	90	516	27
7.5. Sr _{3.6} Ba _{3.6} Eu _{0.8} Mg _{5.6} Mn _{0.4} Al ₆₀ O ₁₀₄	219	89	455, 515	55, 27
7.6. Sr ₇ EuMg ₄ Mn ₂ Al ₆₀ O ₁₀₄	218	93	516	27
7.7. Sr ₇ EuMg ₃ Mn ₃ Al ₆₀ O ₁₀₄	120	95	516	27
7.8. Sr _{1.85} Eu _{0.15} Mg _{1.92} Mn _{0.08} Al ₁₂ O ₂₂	216	82	516	60 2)
7.9. Sr _{1.75} Eu _{0.25} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	205	88	517	35
8.0. Sr _{1.65} Eu _{0.35} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	206	91	517	34
8.1. Sr _{1.50} Eu _{0.50} Mg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	208	93	517	33
8.2. Sr _{1.25} Eu _{1.25} Mg _{0.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	175	96	518	30
8.3. SrEuMg _{1.75} Mn _{0.25} Al ₁₂ O ₂₂	171	95	518	29

25

84. $Sr_{0.50}Eu_{1.50}Mg_{1.75}Mn_{0.25}Al_{12}O_{22}$	192	97	517	26
85. $La_{0.93}Eu_{0.05}MgMn_{0.02}Al_{11}O_{19}$	110	83	452, 515	78, 40
86. $Na_{0.8}Eu_{0.2}Mg_2Mn_{0.2}Al_{14.8}O_{25}$	150	67	515	30
87. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{3.4}Mn_{0.6}Al_{20}O_{35}$	224	74	455, 515	3)
88. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{5.4}Mn_{0.6}Al_{24}O_{43}$	210	72	455, 515	3)
89. $Ba_{1.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{28}O_{46}$	222	75	515	3)
90. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{7.4}Mn_{0.6}Al_{28}O_{51}$	192	68	455, 515	3)
91. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Zn_{4.2}Mn_{0.8}Al_{32}O_{55}$	191	71	515	25
92. $Ba_{2.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{40}O_{65}$	199	77	514	28
93. $Ba_{3.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{52}O_{84}$	195	75	513	30
94. $Ba_{4.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{64}O_{103}$	178	74	513	31
95. $Sr_{9.25}Eu_{0.75}Mg_{7.4}Mn_{0.6}Al_{72}O_{126}$	206	71	465, 516	3)
96. $Sr_{1.11}Eu_{0.9}Mg_{9.25}Mn_{0.75}Al_{84}O_{148}$	215	76	465, 516	3)
97. $Sr_{1.295}Eu_{1.0}Mg_{11.1}Mn_{0.9}Al_{96}O_{170}$	212	77	465, 515	3)

26

84. $Sr_{0.50}Eu_{1.50}Mg_{1.75}Mn_{0.25}Al_{12}O_{22}$	192	97	517	26
85. $La_{0.93}Eu_{0.05}MgMn_{0.02}Al_{11}O_{19}$	110	83	452, 515	78, 40
86. $Na_{0.8}Eu_{0.2}Mg_2Mn_{0.2}Al_{14.8}O_{25}$	150	67	515	30
87. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{3.4}Mn_{0.6}Al_{20}O_{35}$	224	74	455, 515	3)
88. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{5.4}Mn_{0.6}Al_{24}O_{43}$	210	72	455, 515	3)
89. $Ba_{1.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{28}O_{46}$	222	75	515	3)
90. $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{7.4}Mn_{0.6}Al_{28}O_{51}$	192	68	455, 515	3)
91. $Ba_{1.6}Eu_{0.4}Zn_{4.2}Mn_{0.8}Al_{32}O_{55}$	191	71	515	25
92. $Ba_{2.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{40}O_{65}$	199	77	514	28
93. $Ba_{3.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{52}O_{84}$	195	75	513	30
94. $Ba_{4.8}Eu_{0.2}Mg_{1.3}Mn_{0.7}Al_{64}O_{103}$	178	74	513	31
95. $Sr_{9.25}Eu_{0.75}Mg_{7.4}Mn_{0.6}Al_{72}O_{126}$	206	71	465, 516	3)
96. $Sr_{1.11}Eu_{0.9}Mg_{9.25}Mn_{0.75}Al_{84}O_{148}$	215	76	465, 516	3)
97. $Sr_{1.295}Eu_{1.0}Mg_{11.1}Mn_{0.9}Al_{96}O_{170}$	212	77	465, 515	3)

註: -

- 1) マンガン帯の半値幅のみ測定した。
- 2) 実施例78～84においてユーロピウムおよびマンガン放出は著しく一致する。例78の測定は全放出帯の半値幅に関係する。
- 3) 測定しない。

前記表において、実施例54～64に係る材料25と共に多数の弱い副放出より成る特性テルビウムおよび類似の化合物はまた光束の著しく好ましい温度依存性を有する著しく有効な発光材料群を構成する。例えば実施例54に係る材料は9.7%の量子効率を有する。例59の材料では8.6%の量子効率を測定し、かつ温度を上昇させた場合この材料は約515°Cで室温における半分の光束(T_{50})を有することを見出した。実施例59の材料の放出帯のピーク高さはスピネル構造を有する既に知られたマンガン活性化ガリウム酸アルミニ酸マグネシウムに関して130nmまで測定された。著しく有効な発光材料は実施例65～77に類似の化合物群に見出される。

セリウムおよびテリビウムの両者による本発明に係るアルミニ酸塩格子の活性化において、紫外放射線、特に低圧水銀蒸気放電灯から生ずる放射線は著しく高い光束を与える発光材料が得られることを見出した。これらのアルミニ酸塩により放出された放射線のスペクトル分布は約544nmで著しく高く且つ狭いピーク(半値幅約8nm)。

放出のスペクトル分布に相当する。これはエネルギー伝達がセリウムからテルビウムに行なわれていることを証明する。Ce/Tb比が1.5～3の範囲内であるセリウムおよびテリビウムの濃度では、この伝達はテルビウム放出の効率から明らかな如くほぼ完全かつ有効である。本発明のセリウムおよびテルビウム活性化アルミニ酸塩は電子写真複写装置で企図する低圧水銀蒸気放電灯に著しく有利に使用することができる。さらにこれらの活性化アルミニ酸塩を、他の発光材料と一緒に一般照明用の低圧水銀蒸気放電灯の緑成分として有利に使用することができる。さらにこれらの活性化アルミニ酸塩を高い操作温度を有する灯に使用することができる。この理由は光束の温度依存性が満足なためである。

セリウムおよびテルビウム活性化アルミニ酸塩の実施例を下記の表に示す。実施例で示したすべての材料は短波紫外放射線による励起により544nmの最大放出および約8nmの半値幅を有する

ことを確かめた。

実施例	L'Ο %	A % (254nm)
98. Ce _{0.80} Tb _{0.20} MgAl ₁₁ O ₁₉	207	96
99. Ce _{0.70} Tb _{0.30} MgAl ₁₁ O ₁₉	215 1)	96
100. Ce _{0.60} Tb _{0.40} MgAl ₁₁ O ₁₉	202	95
101. Ce _{0.10} Ce _{0.80} Tb _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	180	96
102. La _{0.20} Ce _{0.70} Tb _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	182	95
103. La _{0.30} Ce _{0.60} Tb _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	177	95
104. La _{0.50} Ce _{0.40} Tb _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	170	93
105. La _{0.70} Ce _{0.20} Tb _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	154	89
106. La _{0.10} Ce _{0.70} Tb _{0.20} MgAl ₁₁ O ₁₉	196	95
107. La _{0.10} Ce _{0.60} Tb _{0.30} MgAl ₁₁ O ₁₉	208	95
108. La _{0.20} Ce _{0.60} Tb _{0.20} MgAl ₁₁ O ₁₉	199	95

註: - 1) 測定 254 nm の励起で 70 % の量子効率

本発明に係るアルミニン酸塩基本格子のエネルギー ミコシウム励起アルミニン酸塩は約 575 nm で最大一伝達は、あるいはまたセリウムからジスプロシ 放出を有しかつ低圧水銀蒸気放電灯に有利に使用ウムに可能である。本発明セリウムおよびジスプロシ することができる有効な発光材料である。

実施例	L'Ο %	A % (254nm)
109. Ce _{0.90} Dy _{0.10} MgAl ₁₁ O ₁₉	79	96
110. Ce _{0.80} Dy _{0.20} MgAl ₁₁ O ₁₉	56	96

酸化物 B が少なくとも 25 モル % の Al₂O₃ より成りかつマンガンまたはマンガンとユーロピウムにより活性化される本発明の発光材料は陰極線による励起で著しく高い輝度を有する。酸化物 B の 75 モル % まで酸化ガリウムおよび随意に酸化スカンジウムより成ることができる。後者の酸化物の高い含量では、実用上あまり極当でない輝度が得られることを確かめた。陰極線励起で著しく 40 有効である本発明のこれら発光材料を緑(マンガ

ン)により励起)または緑-青(マンガンとユーロピウムにより励起)の発光が望ましい陰極線管に有利に使用することができる。これら発光材料の多数の実施例を下記の表に示す。それぞれの実施例で緑-発光酸化亜鉛(「P 40」の名称で知られている)に対する輝度を示す。輝度は励起電子の 2 つの値、すなわち 2.5 および 5 KeV で測定した。さらに発光の色をそれぞれの実施例で測定した。

実施例	P40に対する輝度%		色
	2.5KeV	5KeV	
111. Sr ₈ Mg _{5.5} Mn _{0.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	124	141	緑
112. Ba ₈ Mg _{5.5} Mn _{0.5} Al ₆₀ O ₁₀₄	113	128	緑
113. Sr ₂ Mg _{1.85} Mn _{0.15} Al ₁₂ O ₂₂	88	100	緑
114. BaMg _{1.9} Mn _{0.1} Al ₁₆ O ₂₇	147	170	緑
115. Sr _{7.2} Eu _{0.6} Mg _{5.6} Mn _{0.4} Al ₆₀ O ₁₀₄	157	173	青一緑
116. Ba _{0.9} Eu _{0.8} Mg _{1.8} Mn _{0.2} Al ₁₆ O ₂₇	141	158	青一緑
117. Ba _{1.8} Eu _{0.3} Mg _{1.3} Mn _{0.7} Al ₂₈ O ₄₆	151	170	青一緑

本発明の発光材料の他の好ましい群は酸化物Bが、全くまたは大部分(すなわち少なくとも75モル%)のGa₂O₃より成りかつマンガンにより活性化される化合物により構成される。以下ガリウム酸塩と称するこれらの化合物は、紫外放射線により、特に短波の紫外放射線により満足に励起されて、約500~510nmで最大を有する狭い帯で著しく強い放出が得られる。本発明のマンガン活性化ガリウム酸塩は低圧水銀蒸気放電灯、特に電子写真複製法で使用する灯に有利に使用することができる。実際、本発明のガリウム酸塩で★

*従来電子写真法の灯に使用されてきたジビネル構造を有する既知のマンガン活性化ガリウム酸塩およびガリウム酸アルミニン酸塩で得られるものより高い光束を得ることが可能である。

次の表に本発明のマンガン活性化ガリウム酸塩の多数の例を示す。光束および励起紫外放射線の吸収についての測定結果を夫々LO及びAの欄に示す。短波紫外放射線(主として254nm)による励起で測定を行ない、かつ光束は前述した標準に対する%で再び記した。

実施例	LO%	A%(254nm)
118. LaMg _{0.997} Mn _{0.003} Ga ₁₁ O ₁₉	119	93
119. Sr _{0.9} La _{0.1} Mg _{0.096} Mn _{0.004} Ga ₁₁ O ₁₉	196	96
120. Sr _{0.75} La _{0.25} Mg _{0.246} Mn _{0.004} Ga _{11.75} O ₁₉	188	96
121. Sr _{0.50} La _{0.50} Mg _{0.496} Mn _{0.004} Ga _{11.50} O ₁₉	176	95
122. Sr _{0.25} La _{0.75} Mg _{0.746} Mn _{0.004} Ga _{11.20} O ₁₉	171	96
123. Ba _{0.25} La _{0.75} Mg _{0.746} Mn _{0.004} Ga _{11.20} O ₁₉	188	95
124. Sr _{0.25} La _{0.75} Mg _{0.743} Mn _{0.007} Ga _{11.20} O ₁₉	202	96
125. Sr _{0.25} La _{0.75} Mg _{0.744} Mn _{0.01} Ga _{11.25} O ₁₉	169	96
126. Sr _{0.25} La _{0.75} Zn _{0.743} Mn _{0.007} Ga _{10.05} Al _{1.2} O ₁₉	152	84
127. Sr _{0.25} La _{0.75} Zn _{0.743} Mn _{0.007} Ga _{8.85} Al _{2.4} O ₁₉	121	66
128. SrLi _{0.098} Ga _{0.098} Mn _{0.004} Ga _{11.8} O _{18.9}	189	96
129. SrLi _{0.198} Ga _{0.198} Mn _{0.004} Ga _{11.6} O _{18.9}	175	95
130. Sr _{0.8} La _{0.2} Li _{0.098} Ga _{0.098} Mn _{0.004} Ga _{11.8} O ₁₉	184	96
131. Sr _{0.4} La _{0.6} Li _{0.298} Ga _{0.298} Mn _{0.004} Ga _{11.8} O ₁₉	141	96

実施例	LO %	A % (254nm)
132. Ba ₂ Mg _{1.993} Mn _{0.007} Ga ₁₂ O ₂₂	164	91
133. Ba ₂ Zn _{1.993} Mn _{0.007} Ga ₁₂ O ₂₂	90	78
134. Ba ₂ Mg _{1.993} Mn _{0.007} Ga _{10.8} Al _{1.2} O ₂₂	133	65
135. SrMg _{1.979} Mn _{0.021} Ga ₁₆ O ₂₇	98	95
136. Sr ₂ Mg _{1.972} Mn _{0.028} Ga ₂₈ O ₄₆	120	96
137. Sr ₄ Mg _{1.979} Mn _{0.021} Ga ₃₆ O ₆₀	68	96
138. Sr ₃ Mg _{1.965} Mn _{0.035} Ga ₄₀ O ₆₅	108	96
139. Ba ₆ Mg _{3.972} Mn _{0.028} Ga ₄₈ O ₈₂	76	79
140. Sr ₅ Mg _{3.958} Mn _{0.042} Ga ₅₅ O ₈₆	114	97
141. Sr ₄ Mg _{1.951} Mn _{0.049} Ga ₆₄ O ₁₀₃	104	97
142. Ba ₈ Mg _{5.965} Mn _{0.035} Ga ₆₀ O ₁₀₄	72	77
143. Ba ₁₀ Mg _{7.958} Mn _{0.042} Ga ₇₇ O ₁₂₆	74	77
144. Ba ₁₂ Mg _{9.951} Mn _{0.049} Ga ₈₄ O ₁₄₈	83	73
145. Ba ₁₄ Mg _{11.944} Mn _{0.056} Ga ₉₉ O ₁₇₀	83	73

実施例1'1'8～1'4'5の材料の放出スペクトルの測定で λ_{max} が500～508nmの間の値を有しかつ放出帯の半値幅は23～30nmの範囲であることを示した。本発明に係るマンガン活性化ガリウム酸塩の電子写真法の用途に対する重要性は、例えば下記の測定から明らかである。実施例1'2'4の材料の光束は、既に知られているマンガン活性化スピネル(MgGa_{1.8}Al_{0.2}O₄)に対して測定し107%で、一方スピネルと比較して103%のマンガン放出帯のピーク高さが測定された。実施例1'2'8の材料の光束は、前記スピネルと比較して108%で、かつピーク高さは103%であつた。

次に本発明を図面につき説明する。

本発明の発光アルミニン酸塩、ガリウム酸塩およびアルミニン酸塩ガリウム酸塩を発光材料の合成で一般に知られている方法により製造することができる。前述の表の実施例の化合物を上昇した温度で固態反応により得ることができる。この目的で、出発材料の混合物を、例えば1100°Cと生成される化合物の触点との間の温度で1時間の如く、1回または2回以上加熱する。実際には、加熱温度の上限として約1500°Cを適用する。出発材料は、望ましい金属の酸化物、または加熱により

これらの酸化物を生成する化合物(例えば炭酸塩)である。焼成処理数かつたこれらの処理時間は出発材料の反応性に依存する。またこの反応性は熱処理を行なう温度を決定する。中性または弱還元雰囲気中の酸化雰囲気(例えば空気中)で熱処理を行なうことができる。例えばユーロピウムおよび/またはマンガンを活性剤として使用する場合、これらの活性剤を二価状態にするため少なくとも弱い還元雰囲気中での(最後の)熱処理が一般に必要である。

大抵の場合、製造される化合物の化学量論に相当する量の複合金属酸化物より成る混合物が、本発明発光材料の製造用出発材料として使用される。しかしながら、化学量論からそれることが許される。既に知られている如く、過剰の1種または2種以上の出発材料は生成反応を強めることができる。過剰に使用された元素は発光化合物に添加して残存しかつこれらの元素は小量存在するなら邪魔にならない。あるいはまた、望ましい場合には過剰に使用された出発材料を水洗により発光化合物から分離することができる。生成反応を強める他の既に知られた工程はいわゆる触剤の使用である。例えば、後に洗浄により除かれる水溶性の溶融塩より成る混合物上で熱処理を行なうことがで

できる。

本発明発光アルミニン酸塩の製造中アルミニン酸塩粒の成長を強めるためかつまた基本格子への活性剤の組み入れを強めるためある場合には特別な工程を取ることが望ましい。これを特に高いマンガン含量を有する発光アルミニン酸塩を利用する。前記粒の成長および活性剤の組み入れを得るために酸化アルミニウムの一部(例えば1~10モル%)をこれらのアルミニン酸塩の製造中に弗化アルミニウムにより置換するのが好ましい。

酸化物CがMgOである本発明アルミニン酸塩の製造において、この目的でまた焼成混合物中のMgOを弗化マグネシウムにより全部または部分的に置換することが可能である。次いで少なくとも(最後の)熱処理を、弗化アルミニウムおよび/又は弗化マグネシウムが分解される水蒸気より成る雰囲気中で行なう。このようにして3~7μの発光アルミニン酸塩の平均粒度が得られる。又粒の成長を増すことが望ましくない場合、焼成混合物中に弗化アルミニウム及び/又は弗化マグネシウムを使用するのが有利である。この理由は低い焼成温度を使用することができるからである。

酸化物Aがアルカリ土類酸化物又は酸化ランタンである化合物は、出発混合物の1300~1500°Cでの1回又は2回以上熱処理によって一般に製造する。酸化物Aが酸化アルカリである化合物は、炭酸塩の形態の比較的大過剰の酸化アルカリ(例えば化学量論的量の2倍)より成る出発混合物を空気中で1100~1400°Cの温度で熱処理することにより一般に製造する。冷却後過剰の炭酸アルカリ又は酸化アルカリを洗浄し次いで隨意に弱い還元雰囲気中での熱処理を行なう。酸化物Cが少なくとも部分的に酸化亜鉛である化合物は、弱い還元雰囲気中1200~1500°Cの温度で、焼成混合物に加えて酸化亜鉛を含有する1個又は2個以上の坩堝を存在させて製造するのが好ましい。

相対的に揮発性活性剤(例えばタリウム)より成る本発明発光材料を得るために、不活性化基本格子を例えば適当な出発混合物の空気中での1回又は2回以上の熱処理により最初に製造するのが好ましい。次いで得られた生成物に活性剤化合物を過剰に添加し、その後1回又は2回以上の熱処理を比較的低温で行なう。これらの熱処理中に活

性剤部分が格子内に取り上げられる。使用した過剰の活性剤化合物を最後に洗浄により除去する。

固態反応に加えて、或は又、本発明発光材料を例えば、水性媒質の如き、溶液から沈殿により製造することができる。例えば溶液から沈殿によつてCeMgAl₁₁O₁₉及び(Ce,Tb)MgAl₁₁O₁₉の製造において、X線線図がなんらの副相を示さない満足な結晶化生成物が得られる。固態反応を通じての前記発光アルミニン酸塩の製造において、1500°Cまでの焼成温度で、特別な工程が取られない場合望ましい発光相が得られず且つ一般に主としてCeAl₂O₃, α-Al₂O₃及びMgAl₂O₄が生成されることが確かめられている。

前記発光材料を、懸濁液として水中に混合されるCeO₂, Tb₄O₇, MgO及びAl₂O₃を出発材料として使用される場合、約1500°Cの焼成温度で得ることができる。沪過及び乾燥後、得られた混合物を例えば還元雰囲気中で1時間ずつ、3回加熱する。例えば10モル%の過剰のAl₂O₃の使用は、この製造法で有利であるように見える。

前述の発光アルミニン酸塩、且つ更に一般的には酸化物AがLa₂O₃, Ce₂O₃, Tb₂O₃及び/又はDy₂O₃である本発明のアルミニン酸塩は好ましくはAl₂O₃がAlF₃により部分的に置換され及び/又はMgOがMgF₂により全部又は部分的に置換され、且つ少なくとも1回の焼成が水蒸気より成る雰囲気中で行なわれる焼成混合物から製造する。その折、例えば1200°Cの比較的低い焼成温度で十分である。

先に示した表中の実施例によるすべての化合物は、前述したような方法により製造される。X線回折分析の助けにより、これらすべての化合物は六方晶形フェライト又はβ-アルミナ又はβ"-アルミナに関係ある六方晶形結晶構造を有することを確かめた。更に詳細には、スピネル構造又はα-アルミナを有する不純物はこれらの化合物中には生じないか、又は痕跡の形でのみ生ずることを確かめた。

本発明発光材料の製造はほぼ未だ最適とまでは成っていないことを注目すべきである。既に知られている如く、夫々の発光材料に対する最適の成績は著しく特定選択した環境(例えば焼成温度、焼成雰囲気、焼成時間、可能な融剤の使用、可能な化学量論からのそれ等)を使用する場合にのみ

35

得られる。本発明発光材料の製造において、最適の結果が達せられる場合、前述したものより著しく高い量子効率、光束及び輝度が得られることを予期できる。

次に本発明発光材料の製造方法を実施例につき説明する。

実施例 I

先に示した表の実施例8の発光材料($Ba_{0.9}Eu_{0.1}Al_{1.6}O_{2.7}$)を次の混合物から出発して製造した。

$BaCO_3$	8.880	g
Eu_2O_3	0.880	
MgO	4.031	
Al_2O_3	4.0376	
$AlF_3 \cdot 3H_2O$	1.104	

この混合物を弱い還元雰囲気中の炉内で1400°Cで1時間加熱した。炉内に数容量の水素より成る窒素流を通過させることによって還元雰囲気を得た。冷却後得られた生成物を粉碎し次いで篩にかけ、その後もう1度弱い還元雰囲気中で1400°Cで1/2時間加熱した。冷却及び粉碎後、生成物は使用することができた。

次の表は、このようにして得た発光粉末のX線回折分析中に測定したd-値(Å)及び強さ(I%)を示す。

d Å	I %	d Å	I %
11.325	<10	2.730	14
5.661	<10	2.698	100
4.89	20	2.521	90
4.78	40	2.440	40
4.489	80	2.319	20
4.103	18	2.267	10
3.773	<10	2.239	12
3.699	25	2.145	40
3.319	16	2.048	40
2.859	12	2.023	10
2.815	85	1.5999	40

実施例 II

先に示した表の実施例5の発光材料を次の混合物

36

$BaCO_3$	8.31	g
Eu_2O_3	1.85	
MgO	2.97	
$MnCO_3$	3.63	
Al_2O_3	4.036	
$AlF_3 \cdot 3H_2O$	6.97	

を炉中1200°Cの温度で2時間加熱して製造した。焼成雰囲気は8容量の水素を含有する窒素であつた。冷却及び均質化後、生成物を8容量の水素及び1.7容量の水より成る窒素流中で1200°Cで2時間加熱した。冷却及び粉碎後、発光材料は使用することができた。このようにして得た材料の平均粒度は3.9μであることを確かめた。

実施例 III

先に示した表中実施例9の発光材料($Ce_{0.7}Tb_{0.3}O_{1.9}$)を、

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.007 モル
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0.010 モル
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.110

を約150mℓの蒸留水に溶解した溶液を調製することにより製造した。次いで0.561gの微細 Tb_4O_7 (0.003モルTb)をかきまぜながら溶液に混入し、その後水酸化アンモニウムをpH9~10が得られるまで添加した。次いで得られた沈殿物を蒸発乾固した。得られた生成物を空气中700°Cで2時間加熱した。冷却後生成物を粉碎し篩にかけ、次いで弱い還元雰囲気中1500°Cで2時間熱処理を施した。冷却し、粉碎し篩にかけた後、発光材料を使用することができた。

実施例 IV

実施例IIIによる製造では、比較的大量の液体を使用し、従つて乾燥まで長時間の蒸発を必要とする。これは酸化アルミニウム含有硝酸塩溶液に水酸化アンモニウムをpHが10.6に等しいか又はより大きくなるまで添加することによって防止することができる。マグネシウムは定量的に沈殿物を Tb_4O_7 と次いで水酸化アンモニウム(pH9~10)で洗浄する。乾燥後得られた生成物を実施例IIIに記載したと同じ熱処理にかける。

実施例 V

次の

37

CeO ₂	0.67	モル
MgO	1.00	
AlF ₃ · 3H ₂ O	0.30	
Al ₂ O ₃	5.35	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

より成る混合物を炉中1000~1300°Cの温度で1時間加熱した。この熱処理を2容量%の水素より成る窒素の還元雰囲気中で行なつた。冷却し、粉碎し且つ籠にかけた後、得られた生成物¹⁰を水蒸気より成る雰囲気中1200°Cで1時間更に1回加熱した。この雰囲気は2容量%の水素より成る窒素流を15°Cの水を通過させ次いで炉を通過させて得られた。冷却し粉碎し次いで籠にかけた後次式



により定義されるテルビウム活性化アルミニン酸セリウムマグネシウムを得た。この材料の発光性は第2回の熱処理中と同じ環境下の第3回の熱処理によりなお更に改善することができた。

実施例 VI

下記

CeO ₂	0.67	モル
MgF ₂	1.00	
Al ₂ O ₃	5.50	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

の混合物から出発して実施例Vのアルミニン酸塩と同じ化学式の発光アルミニン酸塩を得た。すべての熱処理を水蒸気より成る雰囲気中で行なつたことを除き、実施例Vに記載したと同じ熱処理を施した。前記雰囲気を実施例Vで記載したのと同じ方法で得た。

実施例 VII

下記

CeO ₃	0.67	モル
MgO	1.00	
AlF ₃ · 3H ₂ O	1.00	
Al ₂ O ₃	5.00	
Tb ₄ O ₇	0.0825	

の混合物から出発して次式



により定義される発光アルミニン酸塩を実施例VIに

38

記載したのと全く同じ方法で処理して得た。

第2図の線図は本発明発光材料の励起スペクトル(q で示した曲線)及び反射スペクトル(r で示した曲線)を示す。励起スペクトルは相対的量子効率を励起放射線の波長の関数として9%で示す。最大量子効率は夫々の材料に対し100で固定される。 q に加うるに反射 r を縦軸上に示す。波長 λ は横軸上にnmで示す。夫々の曲線は下記の材料に関するものである。

曲線1 $\text{Na}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$

(実施例8 6参照)

曲線2 $\text{Sr}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}\text{Mg}_{4.8}\text{Mn}_{1.2}\text{Al}_{6.0}\text{O}_{10.4}$ 曲線3 $\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$

(実施例5 9参照)

曲線4 $\text{Sr}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Mg}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$

(実施例8 1参照)

この線図は本発明のユーロビウム及びマンガン活性化発光材料が著しく広い励起スペクトルを有することを示す(広い波長間隔にわたる励起放射線の満足な吸収及びこの励起放射線での高い量子効率)。これは又ユーロビウムのみにより活性化される該材料にも適用される。このように、これらの発光材料は異なる種類の燈における使用に著しく適している。

第3図は前述のユーロビウム及びマンガン活性化アルミニン酸塩のスペクトルエネルギー分布を示すものである。波長 λ を横軸上にnmで記し且つ一定波長間隔あたりの放射エネルギー E を縦軸上に任意単位で記した。励起は短波紫外線(主として254nm)により行なつた。曲線1 1, 1 2, 1 3及び1 4は第2図の曲線で記載した1, 2, 3及び4の材料に夫々関するものである。最大放射エネルギーは夫々の曲線に対し10.0で固定したものである。

第4図はユーロビウムにより励起された4種の本発明発光材料のスペクトルエネルギー分布を第3図と同様に示すものである。曲線は下記の材料に関する。

曲線2 1:

 $\text{Na}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Mg}_{2.2}\text{Al}_{14.8}\text{O}_{25}$

(実施例4 0参照)

曲線2 2:

 $\text{Sr}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Mg}_{5}\text{Al}_{6.0}\text{O}_{10.4}$

39

曲線23:

$Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_2 Al_{1.6} O_{2.7}$
(実施例8参照)

曲線24:

$Sr_{1.9} Eu_{0.1} Mg_2 Al_{1.2} O_{2.2}$
(実施例23参照)

第5図は5種の本発明発光材料の相対光束(LO)(短波紫外放射線による励起)を温度 T ℃の関数として示すグラフである。室温での光束は夫々の材料で100に固定した。曲線は夫々下記の材料に関する:

曲線31:

$Sr_{7.2} Eu_{0.8} Mg_{5.6} Mn_{0.4} Al_{6.0} O_{10.4}$

曲線32:

$Ba_{0.8} Eu_{0.2} Mg_{1.5} Mn_{0.4} Al_{1.6} O_{2.7}$
(実施例58参照)

曲線33:

$Sr_{7.2} Eu_{0.8} Mg_6 Al_{6.0} O_{10.4}$

曲線34:

$Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_2 Al_{1.6} O_{2.7}$
(実施例8参照)

曲線35:

$Ce_{0.70} Tb_{0.30} MgAl_{1.1} O_{1.9}$
(実施例99参照)

線図はこれらの材料が著しく好ましい光束の温度依存性を有することを示す。

第6図は

$Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{1.8} Mn_{0.2} Al_{1.6} O_{2.7}$
(実施例54参照)

のスペクトルエネルギー分布を曲線41として、

$Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{1.7} Mn_{0.3} Al_{1.6} O_{2.7}$
(実施例56参照)

のスペクトルエネルギー分布を曲線42として示すものである。短波紫外放射線により励起を行なつた。曲線42に対する最大放射エネルギーを

40

100で固定した。この図は光束に対するユーロピウム放出帯及びマンガン放出帯の相対的寄与をマンガンとユーロピウム濃度間の比の値の適当な選択により調整することができることを示すものである。前記の相対寄与をほぼ無段階で調整できることを見出した。

第7図は短波紫外放射線の励起による実施例1の発光材料($CeMgAl_{11}O_{16}$)のスペクトルエネルギー分布(曲線51)を示す。波長 λ をnmで横軸上に、且つ一定波長間隔当たりの放射エネルギー E を縦軸上に任意単位(最大エネルギーを100で固定した)で記した。

第8図において、曲線61は同様に実施例99の材料($Ce_{0.70} Tb_{0.30} MgAl_{1.1} O_{1.9}$)のスペクトルエネルギー分布を示す。

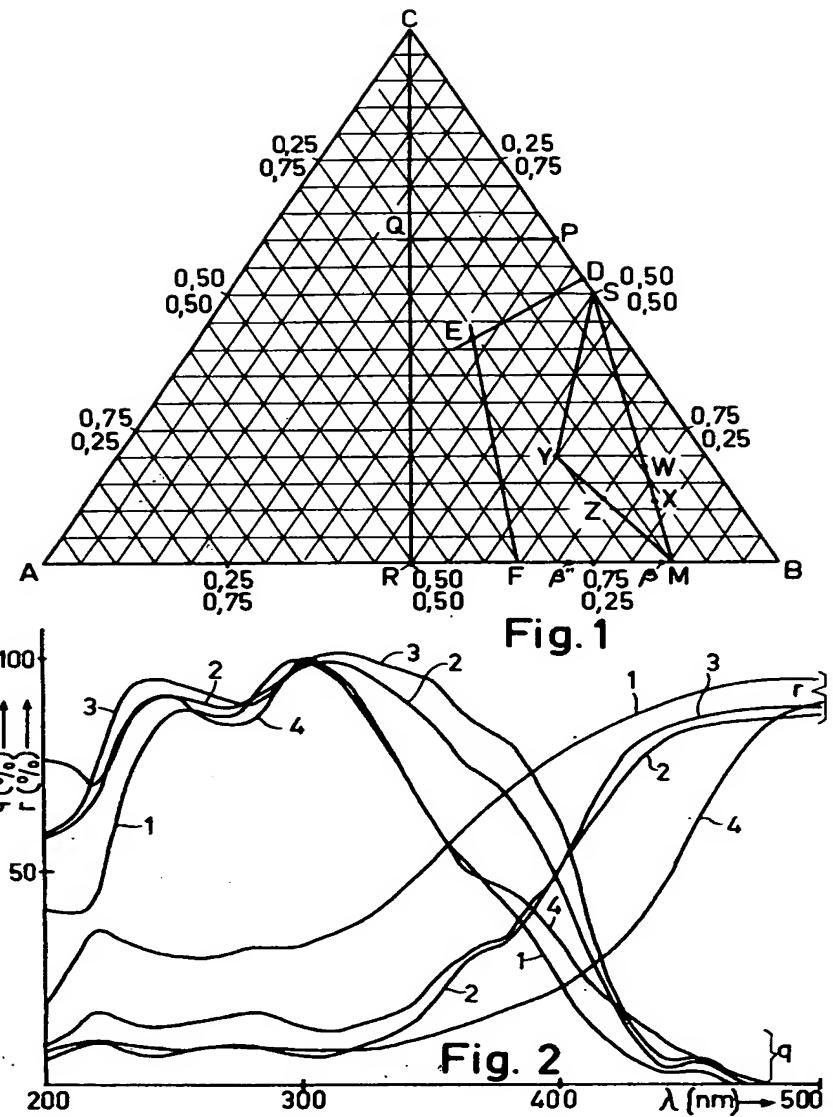
最後の第9図は、実施例7の材料 $[(Ba, In)MgAl_{1.6} O_{2.7}]$ のスペクトルエネルギー分布を示す。

図面の簡単な説明

第1図は三元状態図ABC、第2図は4種の本発明ユーロピウム及びマンガン活性化発光材料の励起及び反射スペクトルを示す線図、第3図は本発明発光材料のエネルギー分布を示す線図、第4図は4種の本発明発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第5図は5種の本発明発光材料の光束の変動を温度の関数として示す線図、第6図はマンガンとユーロピウム濃度の比で異なる値を有する本発明ユーロピウム及びマンガン活性化アルミニン酸塩のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第7図は本発明セリウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第8図は本発明セリウム及びテルビウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図、第9図は本発明インジウム活性化発光材料のスペクトルエネルギー分布を示す線図である。

(21)

特公 昭52-22836



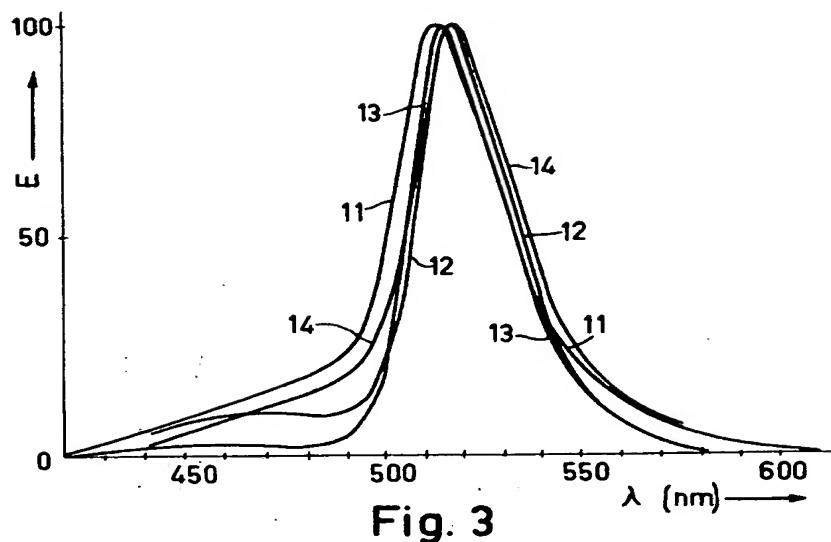


Fig. 3

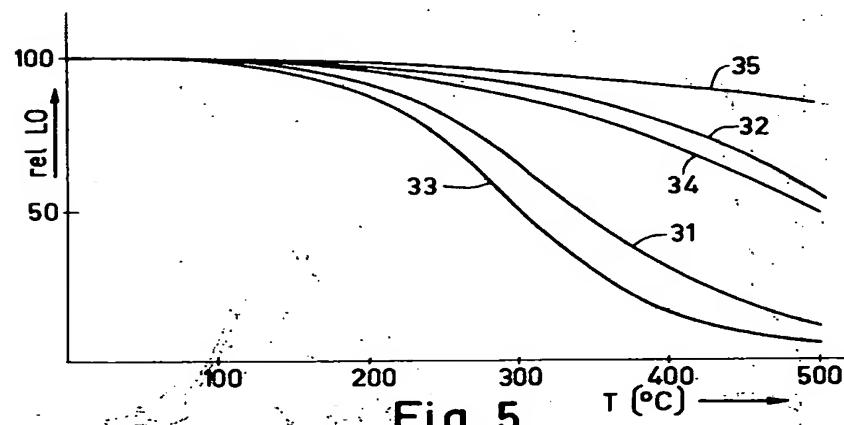
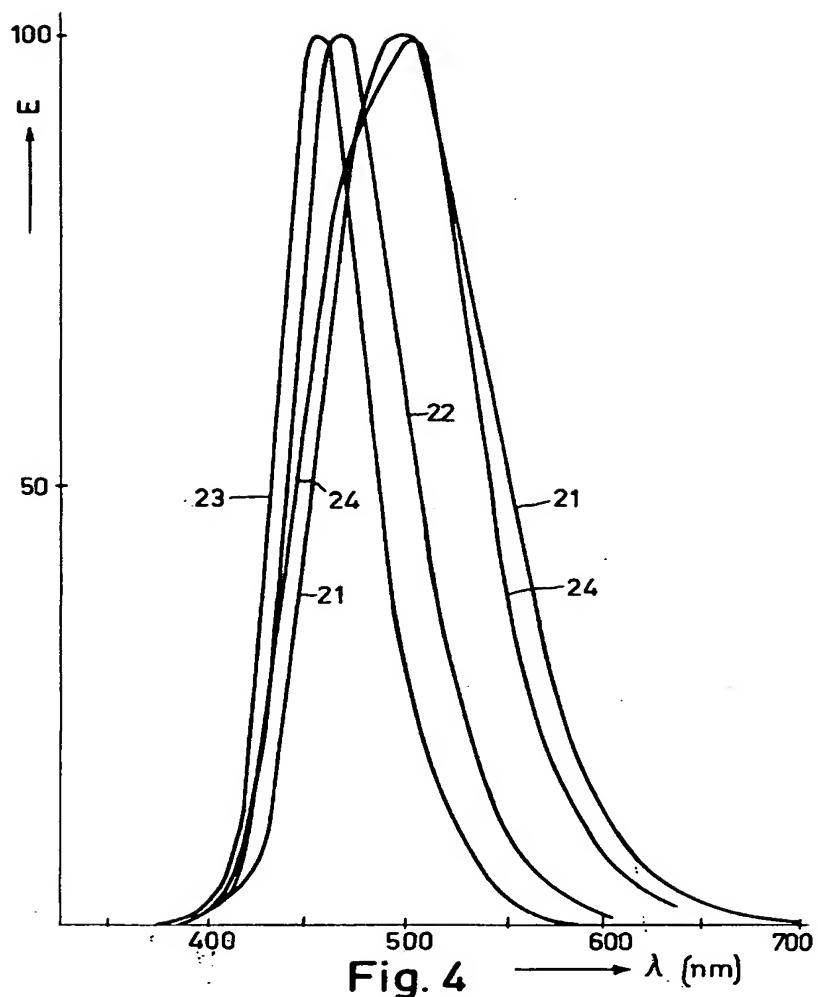


Fig. 5



(24)

特公昭52-22836

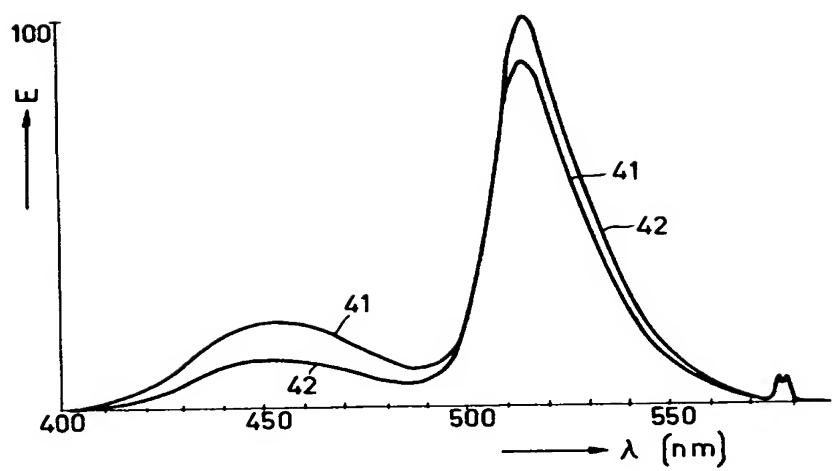


Fig. 6

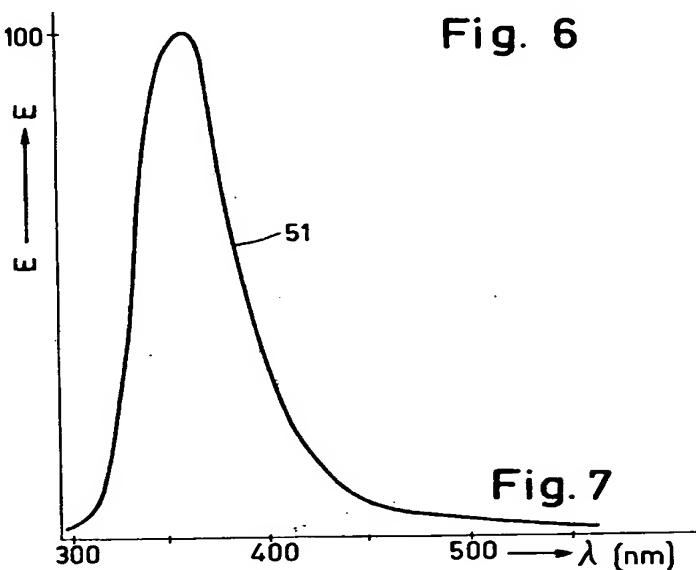


Fig. 7

(25)

特公 昭 52-22836

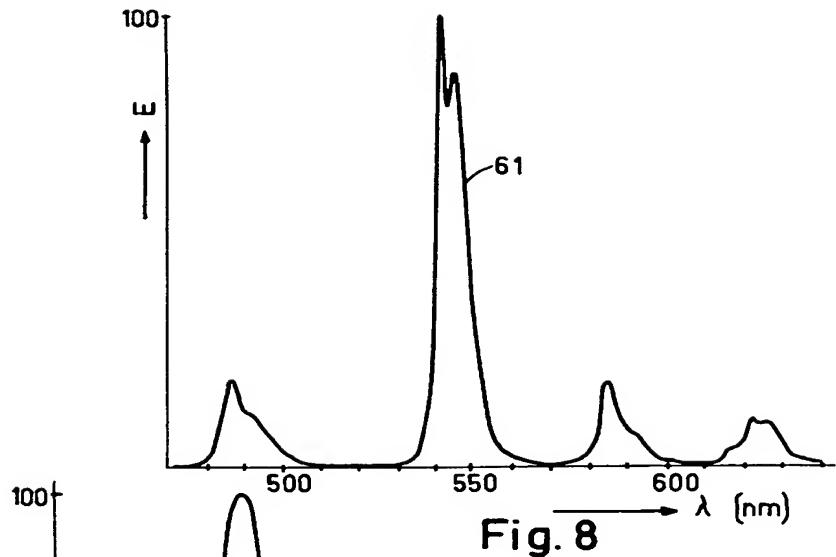


Fig. 8

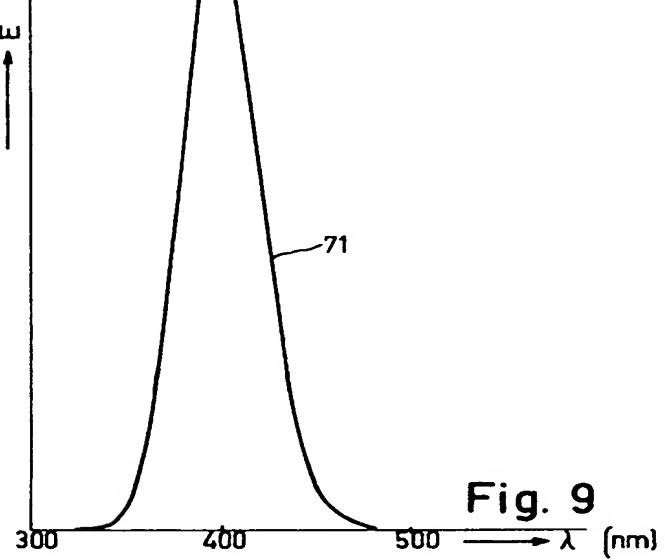


Fig. 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.